

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2002년09월26일
H01M 10/36	(11) 등록번호	10-0354224
	(24) 등록일자	2002년09월12일
21) 출원번호	(65) 공개번호	특2001-0063879
22) 출원일자	(43) 공개일자	2001년07월09일
73) 특허권자		
		상성에스디아이 주식회사
		대한민국
		442-390
		경기 수원시 팔달구 신동 575번지
72) 발명자		권호진
		대한민국
		330-300
		충청남도 천안시 성성동 산24번지
74) 대리인		유미특허법인
		이상헌
77) 심사청구		심사관: 인치복
(54) 출원명	리튬 이온 이차 전지용 망간계 양극 활물질 및 그 제조 방법	

요약

본 발명은 리튬 이온 이차 전지용 Mn-계 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 Mn-계 양극 활물질은 1 μ m 이상의 직경을 가지는 미세 입자가 모여 형성된 20~50 μ m의 직경을 가지는 구형 입자를 포함하며, 리튬염 및 망간염에 유기용매를 첨가하여 혼합물을 제조하는 공정, 상기 혼합물을 교반하면서 유기용매를 증발시켜 전구체를 제조하는 공정, 및 상기 전구체를 열처리하는 공정에 의하여 제조된다.

대표도

도1

색인어

리튬 이온 이차 전지, Mn, 양극 활물질, 유기용매

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 방법에 따라 제조된 활물질을 포함하는 반쪽 전지의 상온 수명특성을 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 방법에 따라 제조된 활물질을 포함하는 반쪽 전지의 고온 수명특성을 나타낸 그래프.

도 3 내지 5는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 방법에 따라 제조된 활물질의 형상을 촬영한 SEM 사진.

도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 방법에 따라 제조된 활물질의 X-선 회절 패턴.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬 이온 이차 전지용 Mn-계 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고온에서의 수명 특성, 열적 안정성 등 전기 화학적 특성이 양호한 Mn-계 양극 활물질을 효율적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

리튬 이온 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 물질을 음극 활물질 및 양극 활물질로 사용하고, 상기 음극과 양극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

리튬 이온 이차 전지의 음극 활물질로는 흑연화 정도가 큰 천연흑연, 인조흑연과 같은 결정질계 탄소, 또는 슈도-그라파이트(pseudo-graphite) 구조, 터보스트래틱 구조를 가지는 비정질계(low crystalline) 탄소가 일반적으로 사용된다.

또한 양극 활물질로는 전이금속의 칼코겐화물(chalcogenide)이 주로 사용되고, 대표적으로는 리튬 코발트 옥사이드(LiCoO₂)

, 리튬 니켈 옥사이드(LiNiO₂)

, 리튬 망간 옥사이드(LiMnO₂)

및 Co, Ni 등을 함께 포함하는 복합 전이금속 산화물 등이 실용화 되어있다. 상기 양극 활물질 중 LiNiO₂

는 값이 싸며, 높은 방전 용량을 나타내지만, 합성하기가 어려운 단점이 있으며, LiCoO₂

는 실온에서 10⁻²

~1S/cm 정도의 양호한 전기 전도도와 전지 전압이 높은 장점이 있으며, 현재 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이지만, 제조 비용이 비싸다
는 단점이 있다.

LiMnO₂

·
O

LiMnO₂

등의 Mn-계 활물질은 방전 용량이 작은 단점이 있으나, Co-계 활물질에 비하여 환경 오염을 적게 유발할 뿐만 아니라, 합성하기 쉽고, 제조 비용이 비교적 싸며, 안정된 전지 시스템을 제조할 수 있으므로, 전기 자동차 등에 사용되는 대형 전지에서 적합한 양극 활물질 재료로 부각되고 있다. 그러나 이와 같은 Mn-계 양극 활물질은 다른 양극 활물질과 달리 스핀넬 구조를 가지는 결정으로서, 특히 고온에서 Mn²⁺

이온이 전해액으로 용출되어, 전지의 용량 및 수명이 급격히 감소하기 때문에 현재 본격적으로 실용화되지 못하고 있다. 따라서 Mn-계 양극 활물질의 구조 또는 특성을 개선하기 위하여 Li의 당량을 1 보다 크게 하여 활물질을 합성하는 방법 또는 스핀넬 구조를 이루는 산소의 일부를 플로라이드(F) 등으로 치환하는 방법이 제안되고 있으나, 양극 활물질의 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다.

이와 같은 Mn-계 양극 활물질을 제조하는 방법으로는 원료 산화물을 고상법에 의하여 혼합, 소성하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 예를 들면, LiOH와 MnO₂

등의 금속 산화물을 약 400 내지 580℃에서 1차 열처리하여, 초기 산화물을 형성하고, 이를 다시 600 내지 780℃에서 2차 열처리하여 완전한 결정성 물질을 합성하는 방법이 사용되었다. 그러나 이와 같은 방법은 그 합성 공정이 복잡하고 많은 설비를 필요로 할뿐 만 아니라, 합성 온도가 비교적 높고 반응물의 입자크기가 크기 때문에 입자의 형상(morphology)이나 표면적, 기공크기 등의 물리적 성질을 조절하는 것이 매우 곤란하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 고온에서의 수명 특성, 열적 안정성 등 전기 화학적 특성이 양호한 Mn-계 양극 활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 또 다른 목적은 합성 공정이 간단하고 온화하여 대량생산에 적합 할 뿐 만 아니라, 활물질 입자의 형상, 표면적, 기공크기 등의 물리적 성질을 조절할 수 있는 Mn-계 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 1μm 이상의 직경을 가지는 미세 입자가 모여 형성된 20~50μm의 직경을 가지는 구형 입자를 포함하는 리튬 이온 이차 전지용 Mn-계 양극 활물질을 제공한다. 상기 Mn-계 양극 활물질은 Li

^x
MO

₂
·

Li

^x
MnS

Li

MF

Li

MnO

2-z

F

Li

MnO

2-z

S

Li

MnO

2-z

P

z

Li

Mn

1-y

M

y

O

Li

Mn

1-y

M

y

O

2-z

S

z

Li

Mn

1-y

M

y

O

2-z

F

Li

Mn

2

O

4

Li

○
Li

√n
-y
√

○
2-z
S

Li
(
Mn

1-y
M
,

O
2-z
F

z
, Li
x
Mn

2
O
4
,

Li
x
Mn

2
S
4

또는

Li
x
Mn

2
F
4

의 화학식을 가지는 활물질인 것이 바람직하다. (상기 화학식들에서 x는 0.9에서 1.1 사이의 값이고, y는 0에서 0.5사이의 값이며, z는 0에서 1.95사이의 값이며, M은 Mg, Al, Cr, Fe, Mn, Sr, La, Ce 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 원소이다) 상기 금속 M은 Ni, Mn, Al 및 Mg로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 원소인 것이 더욱 바람직하고, 가장 바람직한 양극 활물질은 LiMnO

2
또는 LiMn

2
O
4

이다.

상기 활물질을 구성하는 미세 입자의 직경이 1μm보다 작거나, 활물질의 구형 입자의 직경이 20μm보다 작으면 활물질의 고온 수명 특성이 저하되고, 고율 충방전 조건에서 입자가 깨어지는 문제점이 있다. 또한, 상기 활물질 구형 입자의 직경이 50μm보다 크면 초기 용량이 저하되는 문제점이 있어 바람직하지 않다.

본 발명의 활물질을 제조하기 위하여, 먼저 원하는 활물질의 성분비에 따라 리튬염 분말과 망간염 분말을 혼합한다. 또한, 금속이 치환된 활물질을 제조하기 위하여는 상기 혼합물에 Mg, Al, Cr, Fe, Mn, Sr, La, Ce 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 금속의 염을 더욱 첨가할 수도 있으며, 상기 혼합물을 몰타르 그라인더에서 약 5분 정도 교반하여 분말을 균일하게 혼합할 수도 있다.

양기 리튬염 및 망간염으로 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는데 통상적으로 사용되는 염들이 사용될 수 있으나, 리튬염으로는 리튬나이트레이트, 리튬카보네이트, 리튬아세테이트, 리튬하이드록사이드 등을 사용하는 것이 바람직하고, 망간염으로는 이산화망간(MnO₂)

, 망간나이트레이트(Mn(NO₃)₂)

, 망간퍼하이드록사이드(MnOOH), 망간카보네이트(Mn(CO₃)₂)

, 망간아세테이트 등을 사용하는 것이 바람직하다.

이 분말 혼합물에 분말이 충분히 반응할 수 있을 정도로 유기 용매를 첨가한다. 상기 유기 용매는 분말이 교반될 때 그라인딩 미디어(grinding media)로 작용하기도 한다. 상기 유기 용매로는 리튬염 분말 및 망간염 분말을 용해시킬 수 있는 모든 유기 용매를 사용할 수 있으나, 특히, 물, 에탄올, 메탄올, 이소프로필알콜, 아세톤, 디메틸설폭사이드 및 아세트산으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 용매를 사용하는 것이 바람직하며, 특히 에탄올 또는 아세톤을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

다음으로 상기 혼합물을 30~120분 정도 그라인딩 또는 교반하면서 용매를 증발시켜 용매가 거의 제거된(solvent-free) 활물질 전구체를 제조한다.

이어서 가스 분위기를 조절할 수 있는 로(furnace)내에서 건조 공기를 0.5~5리터/분의 조건으로 블로잉(blowing)하면서 상기 전구체를 열처리한다. 열처리 공정은 통상 300 내지 900℃의 온도에서 수행하며, 전구체를 300 내지 600℃로 유지되는 로 내에서 1 내지 20시간 동안 1차 열처리한 후, 이를 상온으로 냉각하고, 다시 600 내지 900℃에서 1 내지 30시간 동안 2차 열처리하여, 최종 결정 형태의 활물질을 제조하는 것이 더욱 바람직하다. 더욱 바람직한 1차 열처리 조건은 350 내지 550℃에서 8 내지 12시간 열처리하는 것이며, 2차 열처리 조건은 650 내지 850℃에서 10 내지 14시간 열처리하는 것이다. 여기서 상기 1차 열처리 공정 후, 열처리된 분말을 막자 사발 등을 이용하여 재혼합하면 더욱 바람직하다. 이와 같이 함으로서 제조된 양극 활물질은 그 표면의 형상이 변형되고, 활물질 내에 잔류하는 용매 성분에 기인한 미량의 탄소에 의하여 전기전도도가 증가하여 우수한 수명특성을 나타내는 것으로 생각된다. 이와 같이 제조된 본 발명의 양극 활물질을 이용하여 당업계에 알려진 통상의 방법에 따라 리튬 이온 이차 전지를 제조할 수 있다.

[실시예]

이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 예이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

(실시예 1)

LiOH 분말(일본 Junsei Chemical 제조)과 MnO₂

분말(알드리치사 제조)을 Li/Mn의 몰비가 0.5가 되도록 측량하여 막자사발에 놓고, 상기 분말이 잠길 정도의 에탄올을 그라인딩 미디어로서 혼합한 다음, 30분간 교반하여 에탄올이 모두 증발된 활물질 전구체를 제조하였다. 이 전구체를 450℃에서 10시간 열처리한 다음, 상온으로 냉각하고, 막자사발에서 재혼합한 다음, 다시 750℃에서 12시간 건조공기를 블로잉하면서 열처리하여, 스피넬 구조를 가지는 LiMn₂(PO₄)₂를 제조하였다.

상기 LiMn₂(PO₄)₂

를

, 바인더로서 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 도전제로서 슈퍼 P(제조사?)를 94: 3: 3의 중량비율로 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 용해시켜 극판

제조용 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 Al-호일 극판에 도포한 후 닥터-블레이드를 이용하여 평탄화한 다음, 120℃ 오븐에서 3시간 건조한 후 압착하여 코인셀용 양극 활물질 극판을 제조하였다.

이 극판과 Li-금속을 대극으로 사용하고, 에틸렌카보네이트 50중량%, 디메틸카보네이트 50중량% 및 LiPF₆

6

1M 농도)로 이루어진 전해액으로 사용하여 반쪽 전지(half-cell)를 구성한 후, 4.3V 내지 3.0V 사이에서 0.1C \leftrightarrow 0.1C(1회), 0.2C \leftrightarrow 0.2C(3회), 0.5C \leftrightarrow 0.5C(10회), 1C \leftrightarrow 1C(25회)로 전류량을 변화시키면서 충방전 평가를 실시하여 양극 활물질의 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

실시예 2)

유기용매로서 아세톤을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극활물질 및 반쪽 전지를 제조한 후, 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

비교예 1)

LiOH 분말(일본 Junsei Chemical 제조)과 MnO

분말(알드리치사 제조)을 Li/Mn의 몰비가 0.5가 되도록 측량하여 막자사발에 넣고, 30분간 건식으로 교반하여 활물질 전구체를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극활물질 및 반쪽 전지를 제조한 후 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

실시예 1, 2 및 비교예 1의 반쪽 전지의 수명특성을 25℃ 및 50℃에서 측정하여 그 결과를 각각 도 1 및 도 2에 도시하였다. 도 1 및 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 활물질은 종래의 건식법에 의하여 제조한 활물질보다 상온 및 고온에서 수명특성이 우수하며, 충방전 속도의 변화에 따른 용량의 변동도 적음을 알 수 있다.

실시예 3)

Li/Mn의 몰비가 0.58이 되도록 LiOH 분말과 MnO

분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극활물질을 제조하였다.

실시예 4)

유기용매로서 아세톤을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 양극활물질을 제조하였다.

(비교예 2)

Li/Mn의 몰비가 0.58이 되도록 LiOH 분말과 MnO

분말을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 양극활물질을 제조하였다.

실시예 3, 4 및 비교예 2에 의하여 제조된 양극 활물질의 형상을 SEM으로 촬영하여 그 결과를 각각 도 3, 4 및 5에 도시하였으며, 상기 활물질들에 대한 X-선 회절 패턴을 도 6에 나타내었다. 도 3 내지 4에 도시된 바와 같이 본 발명의 Mn-계 양극활물질은 1 μ m 이상의 직경을 가지는 미세 입자 덩어리가 모여 20~50 μ m의 직경의 구형 입자를 형성하고 있는 반면, 비교예 2의 활물질은 0.1 μ m크기의 초미세입자의 존재가 확연히 확인된다. 또한, 도 6에 도시된 바와 같이 실시예 3, 4 및 비교예 2에 의하여 제조된 양극활물질은 모두 유사한 결정구조를 가지고 있으므로 본 발명의 활물질은 표면 형상만 변화되었을 뿐, 결정구조 자체는 변동이 없음을 알 수 있다.

(실시예 5)

Li/Mn의 몰비가 0.66이 되도록 LiOH 분말과 MnO

분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극활물질 및 반쪽 전지를 제조한 후 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

(실시예 6)

유기용매로서 아세톤을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 양극활물질 및 반쪽 전지를 제조한 후 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

비교예 3)

Li/Mn의 몰비가 0.66이 되도록 LiOH 분말과 MnO

분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극활물질 및 반쪽 전지를 제조한 후 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

실시예 5, 6 및 비교예 3의 전지의 수명특성을 평가한 결과, 실시예 1, 2 및 비교예 3과 유사한 결과를 나타내었으며, Li/Mn의 몰비가 변동되는 경우에도 본 발명의 양극 활물질이 우수한 특성을 가짐을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 리튬 이차 전지용 Mn-계 양극 활물질은 고온에서의 수명 특성, 열적 안정성 등 전기 화학적 특성이 양호하다. 또한 본 발명의 Mn-계 양극 활물질의 제조방법은 합성 공정이 간단하고 온화하여 대량생산에 적합할 뿐만 아니라, 활물질 입자의 형상, 표면적, 기공크기 등의 물리적 성질을 조절할 수 있는 장점이 있다.

{57} 청구의 범위

청구항 1.

(삭제)

청구항 2.

(삭제)

청구항 3.

(삭제)

청구항 4.

(정정)

(a) 리튬염 및 망간염에 유기용매를 첨가하여 혼합물을 제조하는 공정;

(b) 상기 혼합물에 Cr, Sr, La, Ce 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 금속의 염을 첨가하는 단계;

(c) 상기 금속의 염이 첨가된 혼합물을 교반하면서 유기용매를 증발시켜 전구체를 제조하는 공정; 및

(d) 상기 전구체를 열처리하는 공정

을 포함하는 $1 \mu\text{m}$ 이상의 직경을 가지는 미세 입자가 모여 형성된 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 의 직경을 가지는 구형 입자를 포함하는 Li

Mn

$1-y$

M

y

O

2

, LiMn

$1-y$

MyO

$2-z$

S

z

, Li

Mn

Li

Mn

및 Li

Mn

상기 화학식들에서, x는 0.9에서 1.1 사이의 값이고, y는 0에서 0.5 사이의 값이며, z는 0에서 1.95 사이의 값이며, M은 Cr, Sr, La, Ce 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 원소이다)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 리튬 이온 이차 전지용 Mn-계 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 5.
(삭제)

청구항 6.

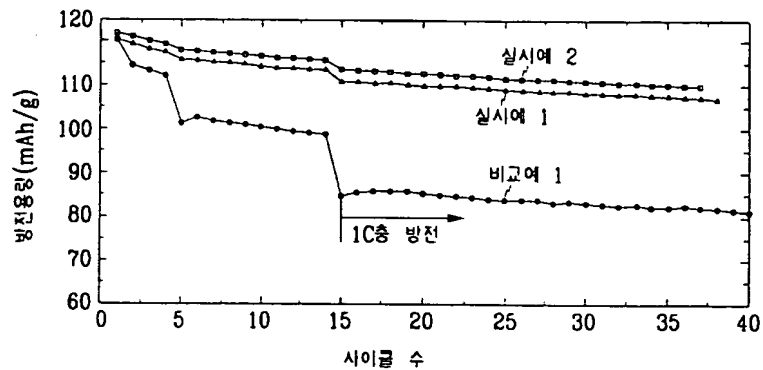
제4항에 있어서, 상기 유기 용매는 물, 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 아세톤, 디메틸설폭사이드 및 아세트산으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 Mn-계 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 7.

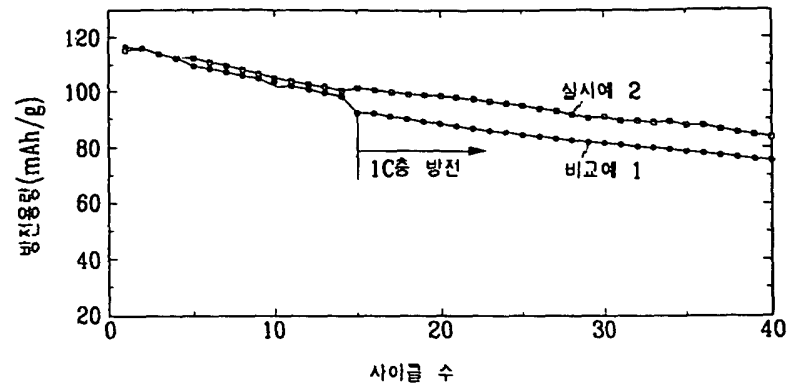
제4항에 있어서, 상기 열처리 공정은 상기 전구체를 300 내지 600℃로 1 내지 20시간 동안 1차 열처리한 후, 이를 상온으로 냉각하고, 다시 600 내지 900℃에서 1 내지 30시간 동안 2차 열처리하여 수행되는 것을 특징으로 하는 Mn-계 양극 활물질의 제조 방법.

도면

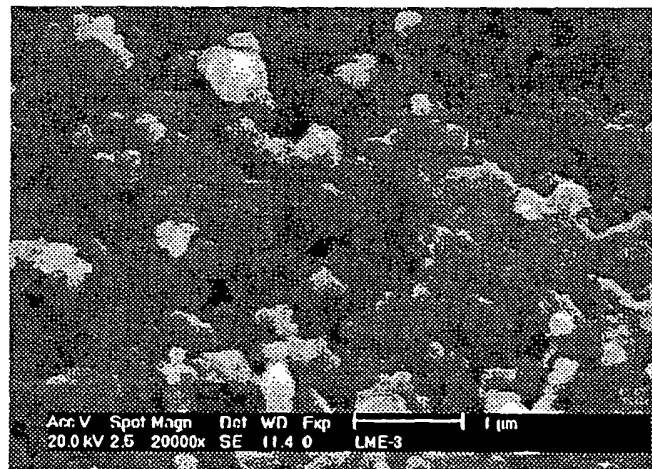
도면 1



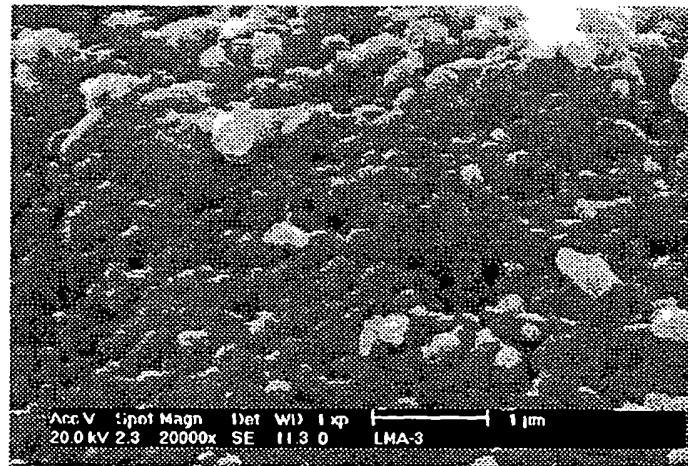
도면 2



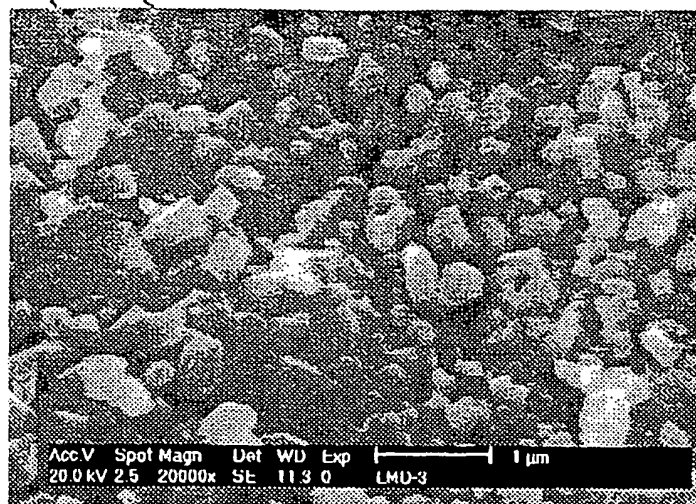
도면 3



도면 4



도면 5



도면 6

